

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Mai 2001 (03.05.2001)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
PCT WO 01/30922 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 5/00 (74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, 80803 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10589
- (22) Internationales Anmeldedatum:
27. Oktober 2000 (27.10.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 52 040.2 28. Oktober 1999 (28.10.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43, 66123 Saarbrücken (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MENNIG, Martin [DE/DE]; Mittelstrasse 5, 66287 Quierschied (DE). OLIVEIRA, Peter, W. [DE/DE]; Nauwieser Strasse 40, 66111 Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güdingen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUBSTRATE COMPRISING AN ABRASION-RESISTANT DIFFUSION BARRIER LAYER SYSTEM

(54) Bezeichnung: SUBSTRAT MIT EINEM ABRIEBFESTEN DIFFUSIONSSPERRSCHICHTSYSTEM

(57) Abstract: The invention relates to a substrate, comprising an abrasion-resistant diffusion barrier layer system. Said system consists of a hard base layer which contains a coating composition based on compounds that can be thermally or photochemically cured to a polymer or compounds that can be polymerized and a nanostructured cover layer which can be obtained by the application of a nanoscalar mass containing sol and/or solid particles to the base layer that still has reactive surface groups and by subsequent thermal treatment or curing. The coating system is characterised by a high resistance to abrasion and a diffusion barrier action and is particularly suitable for use as a protective layer for synthetic substrates.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Substrat mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem beschrieben, umfassend eine harte Grundsicht, die eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen enthält, und eine nanostrukturierte Deckschicht, die erhältlich ist durch Auftragen einer nanoskalige Sol- und/oder Feststoffteilchen enthaltenden Masse auf die noch reaktive Oberflächengruppen aufweisende Grundsicht und anschließende Wärmebehandlung oder Härtung. Das Beschichtungssystem zeichnet sich aus durch gute Abriebfestigkeit und Diffusionssperrwirkung. Es eignet sich insbesondere als Schutzschicht für Kunststoffsubstrate.

WO 01/30922 A2

SUBSTRAT MIT EINEM ABRIEBFESTEN DIFFUSIONSSPERRSCHICHTSYSTEM

Die vorliegende Erfindung betrifft ein mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem versehenes Substrat, bei dem das Beschichtungssystem eine harte Grundsicht und mindestens eine nanostrukturierte, d.h. Nanophasen enthaltende Deckschicht umfaßt, sowie ein Verfahren zur Herstellung des mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem versehenen Substrats.

Die Beschichtung von Substraten mit Schichten mit besonderen physikalischen Eigenschaften, wie z.B. hohem Brechwert, hoher Abriebfestigkeit, einem Schutz vor dem Eindiffundieren von Substanzen, z.B. Gasen aus der Atmosphäre oder Wasser, ist insbesondere bei Substraten, die thermisch nicht belastet werden können, ein großes Problem, da eine hermetische Abdichtung ohne eine thermische Verdichtung zu rein anorganischen Schichten äußerst schwierig zu erreichen ist. Selbst bei aufgesputterten Schichten ist die Defekthäufigkeit und die pin-hole-Häufigkeit so groß, daß von einer hermetischen Abdichtung nicht gesprochen werden kann. In vielen Fällen reichen jedoch solche Schichten aus, d.h. es wird zwar keine hermetische Abdichtung erreicht, aber es wird eine ausreichend feste Oberfläche erhalten.

Andererseits führen naßchemisch erhaltene Beschichtungen, bei denen aus einer Lösungsmittelphase beschichtet wird, zu in der Regel sehr offenen Strukturen (Polymere mit hohen freien Volumina), wobei bei Teilchen enthaltenden Systemen mit Zwickeln zu rechnen ist, durch die Gasdiffusion und Stofftransportaustausch erfolgen können. Daher ist es auch nicht möglich, mit solchen Systemen ohne eine Verdichtung bei hohen Temperaturen eine gute Abdichtung zu erhalten.

Selbst anorganisch-organische Kompositsysteme sind nicht in der Lage, ohne zusätzliche anorganische Sputterschichten ausreichend abzudichten. Die Abriebfestigkeit solcher Schichten ist zwar gegenüber typischen Kunststoffen, wie PC und PMMA, deutlich erhöht, aber für viele Zwecke (z.B. Verschleißungen) nicht ausreichend.

Dünne Schichten unter 1 μm können in der Regel über Gasphasen-Abscheidungsverfahren, aber auch über Sol-Gel-Prozesse hergestellt werden. Bei Gasphasen-Abscheidungsverfahren ist es möglich, auch rein anorganische Schichten herzustellen. Rein anorganische Schichten sind, wenn sie porenfrei hergestellt werden können, auch schon in sehr dünnen Schichten hermetisch abriegelnd, d.h. Stoffe, wie Gase oder Wasser, können nicht eindiffundieren. Dies hängt mit der Dichte des Netzwerkes zusammen, das keine freien Volumina besitzt, wie dies bei organischen Polymeren der Fall ist. Außerdem weisen sie keine ausreichende Flexibilität auf, um Gasmolekülen den Durchtritt zu gewähren.

Anorganische Sol-Gel-Materialien haben nach dem Abscheidevorgang eine relativ niedrige theoretische Dichte, d.h. es liegt keine dichte Packung vor, da durch die Wechselwirkung der Solpartikel bzw. Solmoleküle eine hohe Packungsdichte verhindert wird. Die Wechselwirkungen kommen durch dipolare Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrücken oder chemische Bindungen zustande und verhindern, daß eine Relaxation bei niedrigen Temperaturen stattfindet. Die typischen Packungsdichten solcher Schichten liegen zwischen 5 und 25% der theoretischen Dichte.

Während beim Auftrag solcher Schichten auf keramische und glasartige Werkstoffe durch die Anwendung hoher Temperaturen eine nachträgliche Verdichtung möglich ist, ist dies beim Auftrag auf Polymersubstrate nicht möglich. Typische Verdichtungstemperaturen von anorganischen Systemen liegen zwischen 450 und 1000°C und solche Prozesse sind daher für Polymere ungeeignet. Weiter gelingt es zwar mit den obengenannten Systemen relativ dünne Schichten auf Polymersubstraten zu erhalten, aber es ergibt sich eine außerordentlich niedrige mechanische Beständigkeit und eine geringe Kratzfestigkeit. Dies ist insbesondere für in der Optik verwendete transparente Schichten ein Problem, da dort häufig sehr dünne Schichtdicken erforderlich sind.

30

Die erfindungsgemäße Aufgabe bestand deshalb darin, ein abriebfestes Diffusionssperrschichtsystem bereitzustellen, bei dem eine Beschichtung aus dünnen Schichten mit hoher mechanischer Festigkeit und erhöhter Diffusionssperrwirkung

vorliegt. Insbesondere sollte dies erreicht werden, ohne daß eine Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen (z.B. einer Verdichtung der Schichten bei 450°C bis 1000°C) erforderlich ist, so daß das Beschichtungssystem auch für Substrate geeignet ist, die solchen hohen Temperaturen nicht ausgesetzt werden können. Weiter sollten auch transparente Schichten möglich sein, so daß beschichtete Substrate mit den oben genannten Eigenschaften erhalten werden können, die für optische Anwendungen geeignet sind. Die beschichteten Substrate sollten weiter über ein naßchemisches Verfahren realisierbar sein.

- 10 Die erfindungsgemäße Aufgabe konnte überraschenderweise durch ein Substrat mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem gelöst werden, das umfaßt

eine harte Grundsicht, die eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen enthält, und

eine nanostrukturierte Deckschicht, die erhältlich ist durch Auftragen einer nanoskalige Sol- und/oder Feststoffteilchen enthaltenden Masse auf die noch reaktive Oberflächengruppen aufweisende Grundsicht und anschließende Wärmebehandlung oder Härtung.

Die harte Grundsicht enthält eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen. Bei den härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen handelt es sich um anorganische, organische modifizierte anorganische oder rein organische Verbindungen oder Monomere, wobei natürlich auch Mischungen davon eingesetzt werden können. Bevorzugt werden organisch modifizierte anorganische Verbindungen oder Mischungen von organisch modifizierten anorganischen Verbindungen und anorganischen Verbindungen verwendet, wobei im letzteren Fall bevorzugt mindestens 40 Mol.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Mol.-% organisch modifizierter anorganischer Verbindungen enthalten sind. Insgesamt sind bevorzugt mindestens 20 Mol.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Mol.-%, aller eingesetzten

polymerisierbaren oder härtbaren Verbindungen organische Verbindungen und/oder organisch modifizierte anorganische Verbindungen.

Unter Polymerisation werden hier alle üblichen Polymerisationsreaktionen, wie
5 radikalische Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition, verstanden. Hierzu gehört insbesondere auch die beim später erläuterten Sol-Gel-Verfahren stattfindende (Poly)kondensation der hydrolysierbaren Verbindungen. Bei den dabei entstehenden Kondensaten handelt es sich dementsprechend ebenfalls um Polymere. Unter Härtung (Vernetzung) wird insbesondere die Verknüpfung zu einem dreidimensionalen Netzwerk
10 verstanden. Hierzu gehört auch die Kondensation von hydrolysierbaren Verbindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Die Verbindungen können in der Beschichtungszusammensetzung als Monomere enthalten sein, es kann sich aber auch um bereits zumindest teilweise polymerisierte oder vernetzte Oligomere oder (Pre)polymere handeln. In den Beschichtungszusammensetzungen, die anorganische
15 oder organisch modifizierte anorganische Verbindungen umfassen, können diese dann z.B. bereits teilweise hydrolysiert und/oder kondensiert vorliegen.

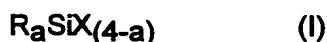
Bevorzugt handelt es sich bei der Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren
20 Verbindungen um eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von Verbindungen von Glas- und/oder Keramik-bildenden Elementen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich insbesondere um hydrolysierbare und kondensierbare Verbindungen. Die Beschichtungszusammensetzung wird aus diesen Verbindungen bevorzugt nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten. Beispiele für Glas- und/oder Keramik-bildende Elemente
25 sind die Elemente der Gruppen 3 bis 6 und 12 bis 15 des Periodensystems oder die Lanthaniden-Elemente. Bei diesen Elementen handelt es sich vorzugsweise um solche von Si, Al, B, Pb, Sn, Ti, Zr, V und Zn, insbesondere solche von Si, Al, Ti und Zr, oder Mischungen davon. Es können aber auch Verbindungen anderer Elemente eingesetzt werden, insbesondere solche von Elementen der Gruppen 1 und 2 des Periodensystems
30 (z.B. Na, K, Ca und Mg) oder der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems (z.B. Mn, Fe, Co und Ni). Vorzugsweise machen Verbindungen der soeben genannten Elemente aber nicht mehr als 20 und insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% der insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren monomeren Verbindungen aus.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Beschichtungszusammensetzung um eine nach dem Sol-Gel-Verfahren erhaltene Beschichtungszusammensetzung auf Basis von organisch modifizierten anorganischen Verbindungen, insbesondere Silanverbindungen.

5 Insbesondere werden hydrolysierbare Silanverbindungen eingesetzt, wobei bevorzugt zumindest ein Teil der hydrolysierbaren Silanverbindungen mindestens einen nicht hydrolysierbaren Substituenten aufweist. Beispielsweise umfaßt eine bevorzugte Beschichtungszusammensetzung ein nach dem Sol-Gel-Verfahren erhältliches Polykondensat auf Basis von

10

(A) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



15

worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 40 Stoffmengen-% der Silane a größer 0 ist, oder einem davon abgeleiteten Oligomer, und

20

(B) gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von Glas- oder Keramikbildenden Elementen.

25

In der allgemeinen Formel (I) sind die hydrolysierbaren Gruppen X, die gleich oder voneinander verschieden sein können, beispielsweise Wasserstoff oder Halogen (F, Cl, Br oder I), Alkoxy (vorzugsweise C₁₋₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise C₆₋₁₀-Aryloxy, wie z.B. Phenoxy), Acyloxy (vorzugsweise C₁₋₆-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy), Alkylcarbonyl (vorzugsweise C₂₋₇-Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl), Amino, Monoalkylamino oder

30 Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Bei den nicht hydrolysierbaren Resten R, die gleich oder voneinander verschieden sein können, kann es sich um nicht hydrolysierbare Reste R mit einer funktionellen Gruppe oder ohne eine funktionelle Gruppe handeln.

- 5 Der nicht hydrolysierbare Rest R ist beispielsweise Alkyl (vorzugsweise C₁₋₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl und t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl oder Cyclohexyl), Alkenyl (vorzugsweise C₂₋₆-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (vorzugsweise C₂₋₆-Alkynyl, wie z.B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (vorzugsweise C₆₋₁₀-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl). Die Reste R und X
10 können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, wie z.B. Halogen oder Alkoxy, aufweisen.

- Spezielle Beispiele für die funktionellen Gruppen des Restes R sind die Epoxy-, Hydroxy-, Ether-, Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, Amid-, Carboxy-, Vinyl-,
15 Acryloxy-, Methacryloxy-, Cyano-, Halogen-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, und Phosphorsäuregruppe. Diese funktionellen Gruppen sind über Alkyl-, Alkenyl- oder Aryl-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Die genannten Brückengruppen leiten sich z.B. von den oben genannten Alkyl-, Alkenyl- oder Arylresten ab. Die Reste R mit einer
20 funktionellen Gruppe enthalten vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatome. Natürlich kann der Rest R auch mehr als eine funktionelle Gruppe aufweisen.

- In einer bevorzugten Ausführungsform werden hydrolysierbare Silane mit einer
25 funktionellen Gruppe, insbesondere mit den obengenannten funktionellen Gruppen, bevorzugt Epoxygruppen, wie einer Glycidyl- oder Glycidyloxygruppe, oder (Meth)acryloxygruppen, eingesetzt. Es handelt sich insbesondere um Silane der allgemeinen Formel (I), wobei X vorzugsweise C₁₋₄-Alkoxy und besonders bevorzugt Methoxy und Ethoxy ist, und R ein Glycidyloxy-(C₁₋₆)-alkylen-Rest oder ein
30 (Meth)acryloxy-(C₁₋₆)-alkylen-Rest ist, wobei (C₁₋₆)-Alkylen z.B. für Methylen, Ethylen, Propylen oder Butylen steht. Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare hydrolysierbare Silane können z.B. der EP-A-195493 entnommen werden. Wegen der

leichten Zugänglichkeit werden γ -Glycidyoxypropyltrimethoxysilan, γ -Glycidyoxypropyltriethoxysilan, 3-(Meth)acryloxypropyl-tri-(m)ethoxysilan und 3-(Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzt. (Meth)acryl steht für Methacryl oder Acryl.

5

Sofern oben genannte Silane mit einem nicht hydrolysierbaren Substituenten mit Epoxygruppe eingesetzt werden, wird bevorzugt ein Härtungskatalysator verwendet, der ausgewählt ist aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkonium oder Aluminium. Dieser Härtungskatalysator wirkt insbesondere als Katalysator für die Epoxid-Epoxid- bzw. Polyol-Epoxid-Vernetzung. Der Härtungskatalysator wird in den entsprechenden Zusammensetzungen im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 0,6 Mol pro Mol Epoxidgruppe der hydrolysierbaren Silane zugegeben. Bevorzugt sind Mengen im Bereich von 0,02 bis 0,4 und insbesondere 0,05 bis 0,3 Mol Härtungskatalysator pro Mol Epoxidgruppe.

15

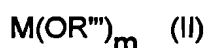
Bei der Lewis-Base handelt es sich vorzugsweise um eine Stickstoffverbindung. Derartige Stickstoffverbindungen können z.B. ausgewählt werden aus N-Heterocyclen, Aminogruppen-haltigen Phenolen, polycyclischen Aminen und Ammoniak (vorzugsweise als wäßrige Lösung). Konkrete Beispiele hierfür sind 1-Methylimidazol, 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)phenol, 2,4,6-Tris(N,N-dimethylaminomethyl)phenol und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen. Besonders bevorzugt unter diesen Verbindungen ist 1-Methylimidazol. Eine weitere Klasse von stickstoffhaltigen Lewis-Basen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind hydrolysierbare Silane, die über mindestens einen nicht hydrolysierbaren Rest verfügen, der mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe umfaßt.

20

25

Bei den Alkoholaten von Ti, Zr oder Al handelt es vorzugsweise sich um ein solche der allgemeinen Formel (II)

30



worin M für Ti, Zr oder Al steht, R^m eine Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl) oder eine Alkylenoxyalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowohl für die Alkylen- als auch die Alkyleinheit (z. B. Methylen, Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen und 1,4-Butylen für die Alkyleneinheit und die vorstehend für die Alkylgruppe genannten Beispiele für die Alkyleinheit) darstellt und m 4 (M = Ti, Zr) oder 3 (M = Al) ist. Bevorzugte Härtungskatalysatoren sind Al(OCH₂CH₂OC₄H₉)₃ (Aluminiumtributoxyethanolat), wobei die Butylgruppe vorzugsweise eine n-Butylgruppe ist, Aluminium-sek.-butylat und Mischungen von Aluminiumtributoxyethanolat und Aluminium-sek.-butylat. Für weitere Einzelheiten wird auf die DE-A-4338361 verwiesen.

Sofern oben genannte Silane mit einem nicht hydrolysierbaren Substituenten mit einer funktionellen Gruppe eingesetzt werden, können auch andere hydrolysierbare Verbindungen von Glas- oder Keramik-bildenden Elementen zusammen mit dem hydrolysierbaren Silan mit funktioneller Gruppe eingesetzt werden, wobei die Menge der anderen hydrolysierbaren Verbindungen 80 Mol-%, und insbesondere 60 Mol-%, bezogen auf die insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen, bevorzugt nicht übersteigt. Bevorzugt sind mindestens 10 und besonders bevorzugt mindestens 20 Mol-% aller eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen die anderen hydrolysierbaren Verbindungen, die von der bzw. den hydrolysierbaren Silanen mit mindestens einer funktionellen Gruppe an einem nicht hydrolysierbaren Substituenten verschieden sind.

Als weitere Komponente kann insbesondere bei Beschichtungszusammensetzungen auf Basis von hydrolysierbaren Silanverbindungen mit einer Epoxidgruppe ein organisches Monomer, Oligomer oder Polymer mit mindestens einer Epoxidgruppe oder Mischungen davon eingesetzt werden. Bei diesen organischen Monomeren, Oligomeren oder Polymeren mit Epoxidgruppen handelt es sich z. B. um an sich bekannte Verbindungen, die nach dem Stand der Technik als Epoxidharze, Gießharze und als Epoxyreaktivverdünner eingesetzt werden.

Bei den weiteren hydrolysierbaren Verbindungen von Glas- oder Keramik-bildenden Elementen können Verbindungen aller oben erläuterten Glas- oder Keramik- bildenden Elemente verwendet werden. Als Beispiele für die hydrolysierbaren Gruppen dieser

Verbindungen kann auf die in Formel (I) aufgeführten Beispiele für X verwiesen werden. Bevorzugte Beispiele sind die Verbindungen der Formel (II) und die in der DE-A-4338361 aufgeführten Verbindungen H. Die Verbindungen können auch neben den hydrolysierbaren Gruppen nicht hydrolysierbare Gruppen aufweisen. Dies ist aber außer für Si nicht
5 bevorzugt. Als Beispiele kann ebenfalls auf die in Formel (I) aufgeführten Beispiele für R verwiesen werden. Bevorzugt sind nicht mehr als 70 Mol.-%, insbesondere nicht mehr als 50 Mol.-% aller hydrolysierbaren Verbindungen Verbindungen von Glas- oder Keramikbildenden Elementen, die nicht Si sind.

10 Außerdem können als hydrolysierbare Verbindungen, zusätzlich oder allein, beispielsweise ein oder mehrere hydrolysierbare Siliciumverbindungen mit mindestens einem nicht hydrolysierbaren Rest eingesetzt werden, der 5 bis 30 Fluoratome an Kohlenstoffatome gebunden aufweist, die gegebenenfalls durch mindestens zwei Atome von Si getrennt sind, zugegeben werden. Als hydrolysierbare Gruppen können dabei z.B. solche eingesetzt
15 werden, wie sie in Formel (I) für X angegeben sind. Derartige Silane werden in der DE 41 18 184 detailliert beschrieben. Diese fluorierten Silane werden, falls gewünscht, im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,2 bis 10 und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Masse aller hydrolysierbaren Verbindungen, eingesetzt.

20 Neben den anorganischen oder organisch modifizierten anorganischen Verbindungen kann die Beschichtungszusammensetzung auch auf rein organischen Verbindungen (Monomeren) basieren. Gegebenenfalls kann die thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbare oder polymerisierbare Verbindung teilweise oder vollständig
25 durch ein entsprechendes Polymer ersetzt werden. Dieses Polymer auf Basis organischer Verbindungen weist bevorzugt noch reaktive Gruppen auf, über die eine weitere Polymerisation oder eine Härtung erfolgen kann. Sofern die Beschichtungszusammensetzung nur auf diesen Polymeren auf Basis organischer Verbindungen basiert, ist es notwendig, daß die reaktiven Gruppen vorliegen. Bei den
30 einsetzbaren organischen Monomeren und Polymeren handelt es sich z.B. um die üblichen aus dem Stand der Technik bekannten Monomere und Lacksysteme, wie sie z.B. in Ullmanns, Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 15, 4. Aufl., 1978, S. 589 ff. beschrieben sind.

- Spezielle Beispiele für polymerisierbare Monomere, die eine rein organische Polymermatrix ergeben, sind (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureester, (Meth)acrylnitril, Styrol und Styrolerivate, Alkene (z. B. Ethylen, Propylen, Buten, Isobuten), halogenierte Alkene (z. B. Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen, Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid), Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylcarbazol und Gemische derartiger Monomere. Auch mehrfach ungesättigte Monomere können angewandt werden, z. B. Butadien und Ethylendimethacrylat.
- 5
- 10 Als entsprechende Polymere eignen sich beliebige bekannte Kunststoffe, z. B. Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyolefine, Polystyrol, Polyamide, Polyimide, Polyvinylverbindungen, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat und entsprechende Copolymere, z. B. Poly(ethylen-vinylacetat), Polyester, z. B. Polyethylenterephthalat oder Polydiallylphthalat, Polyarylate, Polycarbonate, Polyether, z. B. Polyoxymethylen, Polyethylenoxid oder Polyphenylenoxid, Polyetherketone, Polysulfone, Polyepoxide und Fluorpolymere, z. B. Polytetrafluorethylen. Vorzugsweise werden transparente Polymere oder
- 15
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform werden vernetzbare Beschichtungssysteme auf Basis von organischen Monomeren oder entsprechenden Polymeren eingesetzt. Diese können auf den oben genannten Polymeren basieren. Auch hierbei handelt es sich um die üblichen aus dem Stand der Technik bekannten Systeme, die z.B. in der oben genannten Literaturstelle von Ullmann aufgeführt werden. Konkrete Beispiele sind Acrylharze, Alkydharze, Polyesterharze (z. B. Vernetzung über Aminoplaste), Polyurethanharze und Epoxidharze und die entsprechenden Monomer-Systeme.
- 25

- Der Beschichtungszusammensetzung auf Basis der thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen können daneben weitere auf dem Gebiet der Beschichtungstechnik bekannte Additive zugegeben werden. Beispiele sind Lösungsmittel, Vernetzungsmittel, Gleitmittel, nanoskalige Feststoffteilchen, Polymerisationsinitiatoren, Photosensibilisatoren oder Verlaufsmittel. Beispiele
- 30

für Gleitmittel sind Tenside, Fluorsilane oder Graphit. Bezüglich der einsetzbaren nanoskalige Feststoffteilchen kann auf die nachstehende Erläuterung verwiesen werden.

Da der Auftrag der Beschichtungszusammensetzung auf das Substrat üblicherweise
5 naßchemisch erfolgt, enthält die Beschichtungszusammensetzung bevorzugt ein Lösungsmittel. Dabei handelt es sich um die üblichen auf dem Gebiet der Beschichtung eingesetzten Lösungsmittel. Beispiele für geeignete Lösemittel, insbesondere hinsichtlich der eine organisch modifizierte anorganische Matrix bildenden Verbindungen, sind Alkohole, vorzugsweise niedere aliphatische Alkohole (C₁-C₈-Alkohole), wie Methanol,
10 Ethanol, 1-Propanol, i-Propanol und 1-Butanol, Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether, oder Monoether von Diolen, wie Ethylenglycol oder Propylenglycol, mit C₁-C₈-Alkoholen, Amide, wie Dimethylformamid, und deren Gemische. Beispiele für hochsiedende Lösemittel sind Triethylenglycol,
15 Diethylenglycoldiethylether und Tetraethylenglycoldimethylether. Bezüglich weiterer Lösungsmittel, insbesondere hinsichtlich für eine organische Matrix bildende Verbindungen, sie wiederum auf oben genannte Literaturstelle von Ullmann verwiesen.

Die Beschichtungszusammensetzung kann Vernetzungsmittel enthalten. Die
20 Vernetzungsmittel enthalten mindestens zwei reaktive Gruppen, die mit den in der Beschichtungszusammensetzung enthaltenen funktionellen Gruppen reagieren können. Die Art der Vernetzungsmittel richtet sich natürlich nach den in der Beschichtungszusammensetzung vorhandenen funktionellen Gruppen. Die Auswahl der geeigneten Vernetzungsmittel ist dem Fachmann geläufig. Beispielsweise können bei
25 Epoxid-haltigen Beschichtungszusammensetzungen Vernetzungsmittel mit anorganischen oder organischen Gruppen mit reaktionsfähigem Wasserstoff, z.B. Amin-, Isocyanat- oder Hydroxylgruppen, verwendet werden.

Einsetzbare Polymerisationsinitiatoren sind Photoinitiatoren und thermische
30 Polymerisationskatalysatoren, die in Abhängigkeit von der eingesetzten Zusammensetzung ausgewählt werden und dem Fachmann bekannt sind. Beispiele sind radikalische Photostarter, radikalische Thermostarter, kationische Photostarter, kationische Thermostarter und beliebige Kombinationen derselben.

Konkrete Beispiele für einsetzbare radikalische Photostarter sind Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure® 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure®-Typ; Darocur® 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck); Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzildimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberone. Beispiele für radikalische Thermostarter sind u.a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Alkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden sowie Azo-Verbindungen. Als konkrete Beispiele wären hier insbesondere Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril zu nennen. Ein Beispiel für einen kationischen Photostarter ist Cyracure® UVI-6974, während ein bevorzugter kationischer Thermostarter 1-Methylimidazol ist.

Eine photochemische Härtung kann nach üblichen Verfahren, z.B. mittels UV-Strahlung, erfolgen. Des weiteren können auch weitere übliche Härtungsverfahren, wie Elektronenstrahl-Härtung und Laserhärtung durchgeführt werden.

Diese Polymerisationsinitiatoren werden in den üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen (z.B. 0,01 - 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 - 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt an Beschichtungszusammensetzung), eingesetzt. Selbstverständlich kann auch ohne Polymerisationsinitiator gearbeitet werden, wenn dieser nicht erforderlich ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Beschichtungszusammensetzung nach dem Sol-Gel-Verfahren aus hydrolysierbaren Verbindungen erhalten. Dabei werden die hydrolysierbaren Verbindungen mit Wasser, gegebenenfalls durch Erwärmung oder saure oder basische Katalyse, hydrolysiert und teilweise kondensiert. Es können stöchiometrische Mengen Wasser, aber auch geringere oder größere Mengen verwendet werden. Das sich bildende Sol kann vom Fachmann durch geeignete Parameter, z.B. Kondensationsgrad, Lösungsmittel oder pH-Wert, ohne weiteres auf die für die

Beschichtungszusammensetzung gewünschte Viskosität eingestellt werden. Die Beschichtungszusammensetzung wird bevorzugt in Form eines Sols für die Beschichtung verwendet. Weitere Einzelheiten zum Sol-Gel-Verfahren können z.B. W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, 2. Aufl., Verlag Chemie, 1968, entnommen werden.

Bevorzugt einsetzbare Beschichtungszusammensetzungen finden sich z.B. in der EP-A-0 607 213 oder in der DE-A-4338361 auf die vollinhaltlich Bezug genommen wird.

10 Die nanostrukturierte Deckschicht enthält Nanophasen, z.B. in Form von nanoskaligen Sol- und/oder Feststoffteilchen. Dabei handelt es sich insbesondere um nanoskalige anorganische Sol- und/oder Feststoffteilchen, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sind.

15 Bei den nanoskaligen Sol- und/oder Feststoffteilchen handelt es sich um Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße (einem mittleren Teilchendurchmesser) von nicht mehr als 1000 nm, bevorzugt nicht mehr als 200 nm, bevorzugter nicht mehr als 100 nm, und insbesondere nicht mehr als 70 nm. Ein besonders bevorzugter Teilchengrößenbereich liegt bei 1 bis 100 nm, insbesondere 5 bis 50 nm.

20

Die nanoskaligen (anorganischen) Sol- und/oder Feststoffteilchen können aus beliebigen Materialien bestehen, vorzugsweise bestehen sie jedoch aus Metallen und insbesondere aus Metallverbindungen wie beispielsweise (gegebenenfalls hydratisierten) Oxiden wie ZnO, CdO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, In₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ oder WO₃; Chalkogeniden wie beispielsweise Sulfiden (z.B. CdS, ZnS, PbS und Ag₂S), Seleniden (z.B. GaSe, CdSe und ZnSe) und Telluriden (z.B. ZnTe oder CdTe), Halogeniden wie AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI₂ und PbI₂; Carbiden wie CdC₂ oder SiC; Arseniden wie AlAs, GaAs und GeAs; Antimoniden wie InSb; Nitriden wie BN, AlN, Si₃N₄ und Ti₃N₄; Phosphiden wie GaP, InP, Zn₃P₂ und Cd₃P₂; Phosphaten, Silikaten, Zirkonaten, Aluminaten, Stannaten und den entsprechenden Mischoxiden (z.B. Indium-Zinn-Oxiden (ITO) und solchen mit Perowskitstruktur wie BaTiO₃ und PbTiO₃).

30

Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten nanoskaligen anorganischen Sol- und/oder Feststoffteilchen um solche von Oxiden, Sulfiden, Seleniden und Telluriden von Metallen und Mischungen derselben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden nanoskalige Teilchen von SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ta_2O_5 , SnO_2 und Al_2O_3 (in allen Modifikationen, insbesondere als Böhmit, $\text{AlO}(\text{OH})$) sowie Mischungen derselben.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen Feststoffteilchen kann auf übliche Weise erfolgen, z.B. durch Flammpyrolyse, Plasmaverfahren, Gasphasenkondensationsverfahren, Kolloidtechniken, Präzipitationsverfahren, Sol-Gel-Prozesse, kontrollierte Nucleations- und Wachstumsprozesse, MOCVD-Verfahren und (Mikro)emulsionsverfahren. Diese Verfahren sind in der Literatur ausführlich beschrieben. Insbesondere können z.B. Metalle (beispielsweise nach der Reduktion auch Fällungsverfahren), keramische oxidische Systeme (durch Präzipitation aus Lösung), aber auch salzartige oder Mehrkomponentensysteme herangezogen werden. Zu den salzartigen oder Mehrkomponentensystemen zählen auch Halbleitersysteme.

Die nanoskaligen Sol- und/oder Feststoffteilchen können als solche oder in oberflächenmodifizierter Form eingesetzt werden. Im allgemeinen ist der Einsatz von mit polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen versehenen nanoskaligen Sol- und/oder Feststoffteilchen bevorzugt, insbesondere bei nanoskaligen Sol- und/oder Feststoffteilchen aus SiO_2 können aber auch ohne Oberflächenmodifizierung sehr gute Resultate erzielt werden. Hierfür können z.B. handelsübliche Kieselsäureprodukte, z.B. Kieselsole, wie die Levasile® der Bayer AG, oder pyrogene Kieselsäuren, z.B. die Aerosil-Produkte von Degussa, verwendet werden. Die nicht-oberflächenmodifizierten Teilchen können aber auch in situ hergestellt werden.

Die Herstellung der mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen versehenen nanoskaligen anorganischen Teilchen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt werden, nämlich zum einen durch Oberflächenmodifizierung von bereits hergestellten nanoskaligen anorganischen Teilchen und zum anderen durch Herstellung dieser anorganischen nanoskaligen Teilchen unter Verwendung von einer

oder mehreren Verbindungen, die über derartige polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppierungen verfügen. Diese beiden Wege werden weiter unten näher erläutert.

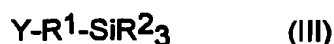
- 5 Bei den organischen polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Oberflächengruppen kann es sich um beliebige, dem Fachmann bekannte Gruppen handeln, die einer radikalischen, kationischen oder anionischen, thermischen oder photochemischen Polymerisation oder einer thermischen oder photochemischen Polykondensation (gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Initiators bzw. Katalysators)
- 10 zugänglich sind. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Oberflächengruppen, die über eine (Meth)acryl-, Allyl-, Vinyl- oder Epoxygruppe verfügen, wobei (Meth)acryl- und Epoxygruppen besonders bevorzugt werden. Bei den polykondensationsfähigen Gruppen wären vor allem Hydroxy-, Carboxy- und Aminogruppen zu nennen, mit deren Hilfe Ether-, Ester- und Amidbindungen erhalten werden können.

15

- Erfindungsgemäß bevorzugt ist es auch, daß die an den Oberflächen der nanoskaligen Teilchen vorhandenen organischen Gruppierungen, die die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen umfassen, ein relativ niedriges Molekulargewicht aufweisen. Insbesondere sollte das Molekulargewicht der (rein organischen)
- 20 Gruppierungen 500 und vorzugsweise 300, besonders bevorzugt 200, nicht übersteigen. Dies schließt selbstverständlich ein deutlich höheres Molekulargewicht der diese Gruppierungen umfassenden Verbindungen (Moleküle) nicht aus (z.B. 1000 und mehr).

- Wie bereits oben erwähnt, können die polymerisierbaren/polykondensierbaren
- 25 Oberflächengruppen prinzipiell auf zwei Wegen bereitgestellt werden. Wird eine Oberflächenmodifizierung bereits hergestellter nanoskaliger Teilchen durchgeführt, eignen sich zu diesem Zweck alle (vorzugsweise niedermolekularen) Verbindungen, die zum einen über eine oder mehrere Gruppen verfügen, die mit auf der Oberfläche der nanoskaligen Feststoffteilchen vorhandenen (funktionellen) Gruppen (wie beispielsweise
- 30 OH-Gruppen im Falle von Oxiden) reagieren oder zumindest wechselwirken können, und zum anderen mindestens eine polymerisierbare/polykondensierbare Gruppe aufweisen. Somit können die entsprechenden Verbindungen z.B. sowohl kovalente als auch ionische (salzartige) oder koordinative (Komplex)-Bindungen zur Oberfläche der

nanoskaligen Feststoffteilchen ausbilden, während unter den reinen Wechselwirkungen beispielhaft Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und van der Waals-Wechselwirkungen zu nennen wären. Bevorzugt wird die Ausbildung von kovalenten und/oder koordinativen Bindungen. Konkrete Beispiele für zur
5 Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen heranziehbare organische Verbindungen sind beispielsweise ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure und Methacrylsäure, β -Dicarbonyl-Verbindungen (z.B. β -Diketone oder β -Carbonylcarbonsäuren) mit polymerisierbaren Doppelbindungen, ethylenisch ungesättigte Alkohole und Amine, Epoxide und dergleichen. Erfindungsgemäß
10 besonders bevorzugt als derartige Verbindungen werden - insbesondere im Fall von oxidischen Teilchen - hydrolytisch kondensierbare Silane mit mindestens (und vorzugsweise) einem nicht hydrolysierbaren Rest, der über eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung oder einen Epoxidring verfügt. Vorzugsweise weisen derartige Silane die allgemeine Formel (III) auf:



worin Y für $CH_2=CR^3-COO$, $CH_2=CH$ oder Glycidylloxy steht, R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellt, R^1 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1
20 bis 6 Kohlenstoffatomen, ist, der gegebenenfalls eine oder mehrere Heteroatomgruppierungen (z.B. O, S, NH) enthält, die benachbarte Kohlenstoffatome voneinander trennen, und die Reste R^2 , gleich oder verschieden voneinander, die in der allgemeinen Formel (I) für X genannten Gruppen sind und insbesondere aus Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy- und Alkylcarbonylgruppen sowie Halogenatomen (insbesondere F, Cl
25 und/oder Br) ausgewählt sind.

Vorzugsweise sind die Gruppen R^2 identisch und ausgewählt aus Halogenatomen, C_{1-4} -Alkoxygruppen (z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), C_{6-10} -Aryloxygruppen (z.B. Phenoxy), C_{1-4} -Acyloxygruppen (z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und C_{2-}
30 10 -Alkylcarbonylgruppen (z.B. Acetyl). Besonders bevorzugte Reste R^2 sind C_{1-4} -Alkoxygruppen und insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Beim Rest R^1 handelt es sich vorzugsweise um eine Alkylengruppe, insbesondere um eine solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylen, Propylen, Butylen und Hexylen. Wenn Y für $CH_2=CH$ steht, bedeutet R^1 vorzugsweise Methylen und kann in diesem Fall auch eine bloße Bindung bedeuten.

Vorzugsweise stellt Y $CH_2=CR^3-COO$ (wobei R^3 vorzugsweise CH_3 ist) oder Glycidyl- oder Epoxydar. Dementsprechend sind besonders bevorzugte Silane der allgemeinen Formel (I) (Meth)acryloyloxyalkyltrialkoxysilane wie z.B. 3-Methacryloyloxypropyltri(m)ethoxysilan und Glycidyl- oder Epoxyalkyltrialkoxysilane wie beispielsweise 3-Glycidyl- oder Epoxypropyltri(m)ethoxysilan.

Erfolgt bereits die Herstellung der nanoskaligen anorganischen Teilchen unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen, die über polymerisierbare/ polykondensierbare Gruppen verfügen, kann von einer nachträglichen Oberflächenmodifizierung abgesehen werden (obwohl diese selbstverständlich als zusätzliche Maßnahme möglich ist).

Die in situ-Herstellung von nanoskaligen anorganischen Sol- und/oder Feststoffteilchen mit polymerisierbaren/ polykondensierbaren Oberflächengruppen sei im folgenden am Beispiel von SiO_2 -Teilchen erläutert. Zu diesem Zweck können die SiO_2 -Teilchen z.B. nach dem Sol-Gel-Prozeß unter Verwendung mindestens eines hydrolytisch polykondensierbaren Silans mit mindestens einer polymerisierbaren/ polykondensierbaren Gruppe hergestellt werden. Als derartige Silane eignen sich beispielsweise die oben bereits beschriebenen Silane der allgemeinen Formel (I) ohne nicht-hydrolysierbare Substituenten. Hierbei können auch Silane eingesetzt werden, die über eine (nicht-hydrolysierbare) Kohlenwasserstoffgruppe ohne jegliche funktionelle Gruppe verfügen, wie beispielsweise Methyl- oder Phenyltrialkoxysilane. Insbesondere dann, wenn eine leicht zu reinigende (easy to clean) Oberfläche der Schicht gewünscht wird, kann es empfehlenswert sein, eine gewisse Menge (z.B. bis zu 60 und insbesondere bis zu 50 Molprozent auf der Basis aller eingesetzten Silane) von obengenannten Silanen mit fluorhaltigen (nicht-hydrolysierbaren) Resten einzusetzen.

Ein (zusätzlicher) Bestandteil der nanoskalige Sol- und/oder Feststoffteilchen enthalten-
den Masse kann beispielsweise auch mindestens eine monomere oder oligomere
Spezies sein, die über mindestens eine Gruppe verfügt, die mit den an der Oberfläche
5 der nanoskaligen Teilchen vorhandenen polymerisierbaren/polykondensierbaren
Gruppen reagieren (polymerisieren bzw. polykondensieren) kann. Als derartige Spezies
seien z.B. Monomere mit einer polymerisierbaren Doppelbindung wie beispielsweise
Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Styrol, Vinylacetat und Vinylchlorid genannt.
Bezüglich weiterer Einzelheiten zu den nanoskaligen Feststoffteilchen, den monomeren
10 oder oligomeren Spezies und zusätzlich einsetzbarer Additive wird auf die DE-A-
19746885 verwiesen, auf die vollinhaltlich Bezug genommen wird. Des weiteren können
insbesondere die vorstehend für die Beschichtungszusammensetzung aufgeführten
Additive auch bei der nanoskalige Feststoffteilchen enthaltenden Masse eingesetzt
werden. Auch die dort für die Additive aufgeführten konkreten Beispiele können für die
15 Deckschicht verwendet werden.

Die nanoskalige Teilchen enthaltende Masse wird bevorzugt naßchemisch auf die
Grundschrift aufgebracht. Die Masse liegt daher bevorzugt in Form eines Sols
beziehungsweise in Form einer noch fließfähigen Masse (Suspension) vor. Der flüssige
20 Bestandteil dieser Masse setzt sich zum Beispiel aus Wasser und/oder (vorzugsweise
mit Wasser mischbarem) organischen Lösungsmittel und/oder Verbindungen, die im
Zuge der Herstellung der nanoskaligen Teilchen oder deren Oberflächenmodifizierung
eingesetzt oder erzeugt wurden (z.B. Alkoholen im Falle von Alkoxysilanen), zusammen.
Gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte geeignete organische Lösungsmittel sind zum
25 Beispiel Alkohole, Ether, Ketone, Ester, Amide und dergleichen. Hierfür sei auf die oben
genannten Lösungsmittel verwiesen. Neben dem Lösungsmittel enthält die nanoskalige
Teilchen enthaltende Masse in einer bevorzugten Ausführungsform außer
gegebenenfalls einzusetzenden, ebenfalls bereits vorstehend aufgeführten
Polymerisationsinitiatoren keine weiteren Additive.

30 Bei dem zu beschichteten Substrat kann es sich z. B. um ein Substrat aus Metall,
Leichtmetall, Glas, Keramik, Glaskeramik, Kunststoff, Holz oder Papier handeln. Das
Substrat kann jede beliebige Form, z.B. als Platte, Folie, Scheibe oder eine unregelmäßige

Form, aufweisen. Da ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung darin besteht, daß abriebfeste Diffusionssperrschichten erhalten werden können, ohne daß hohe Temperaturen eingesetzt werden müssen, ist die Erfindung naturgemäß für thermisch empfindliche Substrate besonders geeignet. Hierzu zählen insbesondere Substrate aus Kunststoff. Beispiele für Kunststoff-Substrate sind Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylat, wie Polymethylmethacrylat und Polymethylacrylat, Polyvinylbutyral, Polycarbonat, Polyurethane, ABS-Copolymere oder Polyvinylchlorid. Da die erfindungsgemäßen Beschichtungssysteme auch ohne weiteres transparent hergestellt werden können, sind transparente Substrate, insbesondere Kunststoff, bevorzugt. Selbstverständlich kann das Beschichtungssystem auch für thermisch nicht empfindliche Substrate verwendet werden.

Das Substrat kann auf die übliche Weise vorbehandelt werden, z. B. um eine Reinigung, eine Entfettung, einen Korrosionsschutz, eine Glättung oder eine bessere Haftung mit der Beschichtung zu erreichen. Das Substrat kann z.B. mit einer Unterschicht versehen oder mit einem üblichen Primer, wie Silane oder Aminosilane, mittels Ar/O₂-Plasma oder Corona-Entladung oder geeigneter Bestrahlungsverfahren vorbehandelt werden.

Sowohl die Beschichtungszusammensetzung für die Grundschicht als auch die Masse für die Deckschicht(en) werden bevorzugt naßchemisch, insbesondere in Form eines Sols, auf das Substrat aufgetragen. Sie können auf jede übliche Weise aufgetragen werden, z.B. durch Spritzen, Sprühen, Gießen, Streichen, Elektrottauchen, Tauchen oder durch Schleuder- oder Flutbeschichtung. Die Grundschicht weist bevorzugt eine Trockenschichtdicke im Bereich von 1 - 50 µm, bevorzugt 3 - 30 µm, und insbesondere 5 - 10 µm auf. Die oder jede Deckschicht weist bevorzugt eine Trockenschichtdicke im Bereich von 100 - 1000 nm, bevorzugt 150 - 500 nm, und insbesondere 200 - 300 nm auf.

Die Beschichtungszusammensetzung für die Grundschicht wird so ausgewählt, daß eine harte Grundschicht gebildet wird. Die Härte von Beschichtungen kann auf verschiedene Weise bestimmt werden, z. B. durch Ritzprüfung. Standardisierte Methoden sind z.B. in oben genannter Literaturstelle von Ullmann angegeben. Unter einer harten Grundschicht

wird hierbei vorzugsweise eine Grundschrift verstanden, die zumindest die gleiche Härte, bevorzugt eine höhere Härte, aufweist als das zu beschichtende Substrat.

Die Beschichtungszusammensetzung für die Grundschrift wird nach dem Auftragen
5 solchen Bedingungen ausgesetzt werden, daß zwar eine Trocknung und/oder eine vollständige oder partielle Polymerisation oder Härtung stattfinden kann, es wird aber so gearbeitet, daß die Grundschrift noch reaktive Oberflächengruppen enthält.

Im Falle einer partiellen Polymerisation und/oder Härtung der Grundschrift kann die
10 Beschichtungszusammensetzung, etwa nach einem Ablüften, z. B. thermisch oder photolytisch behandelt werden, um ein Antrocknen und/oder Anhärtten zu erreichen. Die Randbedingungen, z.B. Temperatur, Strahlungsmenge oder Dauer der Behandlung, sind aber so zu wählen, daß die Grundschrift noch reaktive Gruppen enthält. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, die aufgetragene Grundschrift bei einer Temperatur in einem
15 Bereich von Raumtemperatur bis nicht über 100°C, bevorzugt nicht über 85°C, insbesondere nicht über 70 °C getrocknet wird.

Im Falle einer vollständigen Polymerisation und/oder Härtung der Grundschrift wird diese zur Erzeugung reaktiver Oberflächengruppen nachbehandelt, z.B. durch Flamm-,
20 Plasma-, Corona-, Oxidations- oder Reduktionsbehandlung oder Primer-Beschichtung.

Bei den reaktiven Gruppen handelt es sich um Gruppen, über die eine weitere Polymerisation oder Härtung möglich ist. Bezüglich dieser reaktiven Gruppen wird auf die bezüglich der Materialien für die Beschichtungen genannten funktionellen Gruppen
25 verwiesen. Zu diesen reaktiven Gruppen gehören insbesondere auch die in den Beschichtungszusammensetzungen auf Basis der anorganischen oder organisch modifizierten Verbindungen noch enthaltenen hydrolysierbaren Gruppen (z.B. M-OAlkyl, M Glas- oder Keramik-bildendes Element wie Si) und die nach Hydrolyse sich ergebenden Hydroxylgruppen (z.B. M-OH, M Glas- oder Keramik-bildendes Element wie Si), die noch nicht, z.B. zu Siloxangruppen, kondensiert wurden. Über diese Gruppen
30 kann dann eine weitere Kondensation erfolgen. Beispiele bevorzugt vorhandener reaktiver Gruppen sind Hydroxylgruppen, hydrolysierbare Gruppen an Glas- oder Keramik-bildenden Elementen (z.B. M-OAlkyl, M-OH), Epoxidgruppen und

(Meth)acryloxygruppen. Durch die reaktiven Gruppen liegt auch eine ausreichende Reaktivität zur Erreichung einer ausreichenden Haftung der Deckschicht vor.

5 Auf die noch reaktive Oberflächengruppen aufweisende Grundsicht wird dann die nanostrukturierte Deckschicht aufgebracht und anschließend gehärtet oder wärmebehandelt. Die Härtung kann z.B. thermisch oder photochemisch erfolgen. Zu den möglichen Härtungsverfahren wird auf die bei der Grundsicht beschriebenen Verfahren verwiesen. Dabei wird angenommen, daß es auch zu Vernetzungsreaktionen zwischen den nanoskaligen Teilchen über gegebenenfalls vorhandene polymerisierbare/
10 polykondensierbare Oberflächengruppen kommt. Insbesondere bei Einsatz von nanoskaligen Teilchen ohne polymerisierbare/polykondensierbare Oberflächengruppen wird eine Wärmebehandlung durchgeführt. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird davon ausgegangen, daß es dabei zu Verknüpfungsreaktionen (z.B. über noch vorhandene Silanolgruppen) oder Verdichtungsreaktionen kommt. Natürlich kann es bei
15 der Wärmebehandlung auch zu Härtungsreaktionen kommen.

Die thermische Härtung oder die Wärmebehandlung erfolgt z.B. bei Temperaturen von nicht mehr als 200°C, bevorzugt 60 bis 160°C, besonders bevorzugt 120 bis 130°C. Es sind also Temperaturbereiche möglich, die weit unterhalb der Temperaturen liegen, die
20 gewöhnlich zur Verdichtung oder Sinterung für notwendig erachtet werden (üblicherweise mindestens 450°C). Trotzdem werden außergewöhnlich abriebfeste Diffusions-sperrschichten erhalten. Dies ist umso erstaunlicher, da durch direktes Auftragen von nanoskalige Teilchen enthaltende Massen auf ein Substrat keine geeigneten Beschichtungen erhalten werden können. Es wird vermutet, daß auch
25 Wechselwirkungen zwischen den noch vorhandenen reaktiven Gruppen der Beschichtungsmasse und den reaktiven Gruppen in der für die Deckschicht eingesetzte Masse eine Rolle spielen, z.B. indem sie zu die Haftung verbessernden Bindungen zwischen den Schichten führen.

30 Es wurde festgestellt, daß die Permeationsrate von Gasen deutlich erniedrigt wird. Die mit einem Taber Abraser nach 1000 Zyklen festgestellten Abriebwerte, gemessen als Streulichtverlust in %, betragen teilweise nicht mehr als 1%. Demgegenüber ergeben

sich bei Glas Streulichtverluste von 1,5%, bei transparenten Kunststoffen von 30 - 60% und bei üblichen Hartschichten von 3 - 20%.

Das erfindungsgemäße abriebfeste Diffusionssperrschichtsystem auf dem Substrat eignet sich als Schutzschicht für beliebige Substrate. Anwendungsgebiete sind Beschichtungen für Maschinen, Fußböden, Bauteile, Instrumente, Rotoren, Gebrauchsgegenstände, Bedienungselemente, Glas, Materialien aus transparentem Kunststoff, Verschleißungen, Displays, Trinkgefäße, Leichtmetalle, Möbel, Schmuck, sowie beim Fahrzeugbau und beim Innenausbau.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung eines SiO₂-Sols für die Deckschicht

98,87 g Tetraethoxysilan (TEOS) werden mit 63,83 g Ethanol zu einer Lösung A gemischt. Daneben werden 63,83 g Ethanol, 72,50 g deionisiertes Wasser und 1,38 g HCl (37%ig) zu einer Lösung B gemischt. Beim Mischen der Lösungen A und B entsteht unter Erwärmung auf 30 - 40°C ein Sol, das 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt und dann bei -20°C gelagert wird.

Unmittelbar vor der Applikation wird das Sol mit Ethanol auf einen Feststoffgehalt von 3 Gew.-% verdünnt.

Beispiel 2: Herstellung eines oberflächenmodifizierten SiO₂-Sols für die Deckschicht

Zur Herstellung eines alkoholischen 5,1 gew.-%igen SiO₂-Sols wurden 247 g Tetraethoxysilan (TEOS) mit 76 g Ethanol in HCl-saurer Lösung (76 g Ethanol + 76 g bidestilliertes H₂O + 5,8 g HCl, 37%ig in Wasser) hydrolysiert und kondensiert. Glycidylloxypropyltrimethoxysilan (GPTS) wurde in einem Gewichtsverhältnis von SiO₂:GPTS von 4:1 dazugegeben und das Sol wurde 5 h bei 50°C gerührt. Alternativ

kann anstelle von Glycidyloxypropyltrimethoxysilan Methacryloxypropyltrimethoxy-silan (MPTS) in einem entsprechenden Gewichtsverhältnis eingesetzt werden.

5 **Beispiel 3:** Herstellung eines SiO₂-Sols für die Deckschicht

Zur Herstellung eines 3 gew.-%igen SiO₂-Sols werden 1,95 g Kieselsol („Levasil 200S/30“ von Bayer), 43,35 g Ethanol und 3,00 g Tetraethoxysilan (TEOS) gemischt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt.

10

Beispiel 4: Herstellung eines CeO₂ / SiO₂-Sols für die Deckschicht

15 Zur Herstellung eines 10 gew.-%igen CeO₂ / SiO₂-Sols werden 25 g Ethanol, 10,0 g einer 20 gew.-%igen Ceroxid-Suspension und 5,0 g Tetraethoxysilan (TEOS) gemischt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Beispiel 5: Herstellung eines TiO₂-Sols für die Deckschicht

20

Zur Herstellung eines nanopartikulären TiO₂-Sols wurden 2,1 g Tetraisopropyl-orthotitanat zu einem Gemisch von Isopropanol, 0,981 g konz. HCl (37 Gew.-% in Wasser) und 0,105 g H₂O gegeben und es wurde 24 h bei 25°C gerührt. Danach wurden 2 g MPTS zu 200 g TiO₂-Sol gegeben und unter Rückfluß 5 h bei 50°C gerührt. Ein Teil 25 des Isopropanols (10 g) wurde im Vakuum abdestilliert und 14 g 2-Isopropoxyethanol und der Photostarter UVI® 6974 (Union Carbide) wurden dazugegeben. Alternativ kann anstelle von MPTS die gleiche Menge an GPTS eingesetzt werden.

30

Beispiel 6: Herstellung der Beschichtungssysteme**Applikation der Primerlösung**

5

PC-Platten (Makrolon 3103) der Größe 10 x 10 cm² wurden als Substrat eingesetzt. Die Primerlösung (2 Gew.-% γ -Aminopropyltriethoxysilan in Isopropanol) wurde mittels Schleuderbeschichtung (Bedingungen: Auftragvolumen: 3 ml; Schleudergeschwindigkeit: 1500 U/min; Beschleunigung: 05; Dauer: 10 s) aufgetragen. Die Aushärtung erfolgt bei 10 130°C (30 min) im Umlufttrockenschrank.

Applikation der harten Grundsicht

Nach der Applikation des Primers wurde ein Hartbeschichtungssystem auf Basis von 15 hydrolysierbaren Epoxysilanen ebenfalls mittels Schleuderbeschichtung (Bedingungen: Auftragvolumen: 4 ml; Schleudergeschwindigkeit: 600 U/min; Beschleunigung: 05; Dauer 10 s) aufgetragen. Anschließend erfolgt ein Anhängen dieser Grundsicht bei 80°C (5 min) im Umlufttrockenschrank.

20 **Applikation der Decksicht**

Nachdem die Grundsicht aufgebracht worden war, wurde ein Beschichtungssol für die Decksicht ebenfalls mittels Schleuderbeschichtung aufgetragen (Bedingungen: Auftragvolumen: 3 ml; Schleudergeschwindigkeit: 1500 U/min; Beschleunigung: 05; 25 Dauer 10 s). Anschließend erfolgte der Aushärtvorgang. Dieser wurde bei 130°C (2 h) im Umlufttrockenschrank durchgeführt.

Charakterisierung der Schichten

30 Man erhält Schichtsysteme, deren Haftung nach Gitterschnitt-/Tapetest (DIN 53151 bzw. DIN 58196-K2) sehr gut ist (GT/TT = 0/0). Der Streulichtverlust nach 1000 Zyklen Taber Abraser Test (DIN 52347 / Abriebräder CS-10F / Last 2 x 500 g / Höhe Saugrüssel: 3mm) beträgt zwischen 1 und 3%. (Diese Werte beziehen sich auf verschiedene Proben,

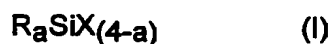
die von verschiedenen Personen an verschiedenen Tagen hergestellt wurden, um eine statistische Absicherung zu erhalten). Die Schichtdicke (trocken) der aufgetragenen Hartschicht beträgt etwa 5 μm . Die Schichtdicke (trocken) der Deckschichten, gemessen mit einem Profilometer, betragen ungefähr 200 bis 300 nm beträgt.

5

Die Messung der Diffusionsraten erfolgte mit einem Permatran-W 3/31 der Fa. Mocon bei 25°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit. Die Diffusionsraten von Wasserdampf liegen z.T. bis zu 20% unter den Diffusionsraten der nicht beschichteten Folien.

PATENTANSPRÜCHE

1. Substrat mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem, umfassend
 - 5 eine harte Grundsicht, die eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen enthält, und
eine nanostrukturierte Deckschicht, die erhältlich ist durch Auftragen einer nanoskalige Sol- und/oder Feststoffteilchen enthaltenden Masse auf die noch
10 reaktive Oberflächengruppen aufweisende Grundsicht und anschließende Wärmebehandlung oder Härtung.
2. Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundsicht eine Trockenschichtdicke von 1 bis 50 µm aufweist.
15
3. Substrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Deckschicht eine oder mehrere weitere nanostrukturierte Deckschichten aufgebracht sind.
- 20 4. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die oder jede Deckschicht eine Trockenschichtdicke von 100 bis 1000 nm aufweist.
5. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus nanoskaligen anorganischen Sol- und/oder Feststoffteilchen
25 hergestellt worden ist, die polymerisierbare und/oder polykondensierbare Oberflächengruppen aufweisen.
6. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung für die Grundsicht ein nach dem Sol-Gel-
30 Verfahren erhaltenes Polykondensat aus
 - (A) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



5 worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 40 Stoffmengen-% der Silane a größer 0 ist, oder einem davon abgeleiteten Oligomer, und

10 (B) gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von Glas- oder Keramik-bildenden Elementen

umfaßt.

15 7. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung für die Grundschrift ein nach dem Sol-Gel-Verfahren erhaltenes Polykondensat auf Basis von mindestens einem Silan, das an einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweist, und gegebenenfalls einen Härtungskatalysator, ausgewählt aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkon oder Aluminium, umfaßt.

20 8. Verfahren zur Herstellung eines Substrats mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Substrat

25 a) eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen aufbringt und unter solchen Bedingungen härtet oder polymerisiert sowie gegebenenfalls nachbehandelt, daß noch reaktive Oberflächengruppen vorhanden sind, und auf diese Grundschrift

30 b) eine nanoskalige Sol- und/oder Feststoffteilchen enthaltende Masse aufbringt und zu einer Deckschrift härtet oder wärmebehandelt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Substrat vor Aufbringen der Grundschrift mit einem Primer behandelt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundsicht nach dem Auftragen bei einer Temperatur von nicht über 100 °C getrocknet wird.
- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Deckschicht thermisch oder photochemisch härtet.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Mai 2001 (03.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/30922 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B05D 7/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10589

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Oktober 2000 (27.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 52 040.2 28. Oktober 1999 (28.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM.
GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43, 66123 Saar-
brücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MENNIG, Martin
[DE/DE]; Mittelstrasse 5, 66287 Quierschied (DE).
OLIVEIRA, Peter, W. [DE/DE]; Nauwieser Strasse 40,
66111 Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE];
Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güdingen (DE).

(74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, 80803 München
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 10. Januar 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUBSTRATE COMPRISING AN ABRASION-RESISTANT DIFFUSION BARRIER LAYER SYSTEM

(54) Bezeichnung: SUBSTRAT MIT EINEM ABRIEBFESTEN DIFFUSIONSSPERRSCHICHTSYSTEM

(57) Abstract: The invention relates to a substrate, comprising an abrasion-resistant diffusion barrier layer system. Said system consists of a hard base layer which contains a coating composition based on compounds that can be thermally or photochemically cured to a polymer or compounds that can be polymerized and a nanostructured cover layer which can be obtained by the application of a nanoscalar mass containing sol and/or solid particles to the base layer that still has reactive surface groups and by subsequent thermal treatment or curing. The coating system is characterised by a high resistance to abrasion and a diffusion barrier action and is particularly suitable for use as a protective layer for synthetic substrates.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Substrat mit einem abriebfesten Diffusionssperrschichtsystem beschrieben, umfassend eine harte Grundschicht, die eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von thermisch oder photochemisch zu einem Polymer härtbaren oder polymerisierbaren Verbindungen enthält, und eine nanostrukturierte Deckschicht, die erhältlich ist durch Auftragen einer nanoskalige Sol- und/oder Feststoffteilchen enthaltenden Masse auf die noch reaktive Oberflächengruppen aufweisende Grundschicht und anschließende Wärmebehandlung oder Härtung. Das Beschichtungssystem zeichnet sich aus durch gute Abriebfestigkeit und Diffusionssperrwirkung. Es eignet sich insbesondere als Schutzschicht für Kunststoffsubstrate.

WO 01/30922 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. Application No
PCT/EP 00/10589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B05D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 45502 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;JONSCHKER GERHARD (DE); MENNIG MARTIN () 15 October 1998 (1998-10-15) page 2, line 1 - line 4 page 3, line 4 - line 22 page 6, line 27 -page 7, line 18 -----	1-6,8-11
P,X	DE 198 23 732 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 2 December 1999 (1999-12-02)	1,3-6, 8-11
P,Y	column 1, line 43 -column 2, line 1 column 3, line 64 -column 4, line 37 column 7, line 41 - line 51 ----- -/--	7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 2001

Date of mailing of the international search report

18/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stembrouck, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. Application No
PCT/EP 00/10589

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	DE 198 57 316 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 15 June 2000 (2000-06-15)	1
Y,P	page 2, line 24 - line 39 page 4, line 37 - line 38 page 6, line 9 - line 19 claim 1	7
P,X	DE 198 57 317 A (BSH BOSCH SIEMENS HAUSGERAETE ;INST NEUE MAT GEMEIN GMBH (DE)) 15 June 2000 (2000-06-15) page 5, line 46 - line 52 claim 1	1
A	WO 95 13249 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;JONSCHKER GERHARD (DE); MENNIG MARTIN () 18 May 1995 (1995-05-18) zitiert, weil WO9845502 sich auf dieses Dokument bezieht. claims 1,8	1-6,8-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Interr. Application No

PCT/EP 00/10589

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9845502	A	15-10-1998	DE 19714949 A	15-10-1998
			AU 7523498 A	30-10-1998
			CN 1252107 T	03-05-2000
			EP 0973958 A	26-01-2000
			HU 0001688 A	28-09-2000
			TR 9902502 T	21-04-2000
			US 6162498 A	19-12-2000
DE 19823732	A	02-12-1999	WO 9961383 A	02-12-1999
			EP 1089946 A	11-04-2001
DE 19857316	A	15-06-2000	WO 0035599 A	22-06-2000
DE 19857317	A	15-06-2000	AU 1976800 A	03-07-2000
			WO 0036034 A	22-06-2000
WO 9513249	A	18-05-1995	DE 4338360 A	11-05-1995
			DE 59405731 D	20-05-1998
			EP 0729442 A	04-09-1996
			JP 9504768 T	13-05-1997
			US 5731091 A	24-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

intern als Aktenzeichen
PCT/EP 00/10589

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B05D7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 45502 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;JONSCHKE GERHARD (DE); MENNIG MARTIN () 15. Oktober 1998 (1998-10-15) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 4 Seite 3, Zeile 4 - Zeile 22 Seite 6, Zeile 27 -Seite 7, Zeile 18 ---	1-6,8-11
P,X	DE 198 23 732 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 2. Dezember 1999 (1999-12-02)	1,3-6, 8-11
P,Y	Spalte 1, Zeile 43 -Spalte 2, Zeile 1 Spalte 3, Zeile 64 -Spalte 4, Zeile 37 Spalte 7, Zeile 41 - Zeile 51 --- -/--	7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Slembrouck, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 00/10589

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	DE 198 57 316 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 15. Juni 2000 (2000-06-15)	1
Y,P	Seite 2, Zeile 24 - Zeile 39 Seite 4, Zeile 37 - Zeile 38 Seite 6, Zeile 9 - Zeile 19 Anspruch 1	7
P,X	DE 198 57 317 A (BSH BOSCH SIEMENS HAUSGERAETE ;INST NEUE MAT GEMEIN GMBH (DE)) 15. Juni 2000 (2000-06-15) Seite 5, Zeile 46 - Zeile 52 Anspruch 1	1
A	WO 95 13249 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;JONSCHKE GERHARD (DE); MENNIG MARTIN ()) 18. Mai 1995 (1995-05-18) zitiert, weil W09845502 sich auf dieses Dokument bezieht. Ansprüche 1,8	1-6,8-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 00/10589

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9845502 A	15-10-1998	DE 19714949 A	15-10-1998
		AU 7523498 A	30-10-1998
		CN 1252107 T	03-05-2000
		EP 0973958 A	26-01-2000
		HU 0001688 A	28-09-2000
		TR 9902502 T	21-04-2000
		US 6162498 A	19-12-2000
DE 19823732 A	02-12-1999	WO 9961383 A	02-12-1999
		EP 1089946 A	11-04-2001
DE 19857316 A	15-06-2000	WO 0035599 A	22-06-2000
DE 19857317 A	15-06-2000	AU 1976800 A	03-07-2000
		WO 0036034 A	22-06-2000
WO 9513249 A	18-05-1995	DE 4338360 A	11-05-1995
		DE 59405731 D	20-05-1998
		EP 0729442 A	04-09-1996
		JP 9504768 T	13-05-1997
		US 5731091 A	24-03-1998